

### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGE Internationales Büro

DE





# INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 37/50 // (A01N 37/50, 43:54, 37:50)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/48367

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

30. September 1999 (30.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01909

 $\mathbf{A1}$ 

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. März 1999 (22.03.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 12 764.2

24. März 1998 (24.03.98)

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (54) Title: FUNGICIDE MIXTURES BASED ON TRIPLE OXIME ETHER DERIVATIVES AND OTHER STROBILURINS
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON TRIPELOXIMETHER-DERIVATEN UND ANDEREN STROBILURINEN

#### (57) Abstract

The invention relates to fungicide mixtures comprised as active components a) phenylacetic acid derivatives of formula (I) in which the substituents and the index have the meanings cited in the description, and the salts thereof, and b) at least one compound of formulas (II) to (V) in a synergistically effective quantity.

### (57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten a) Phenylessigsäurederivate der Formel (I), in der die Substituenten und der Index die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben, sowie deren Salze, und b) mindestens eine Verbindung der Formeln (II) bis (V) in einer synergistisch wirksamen Menge.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BA BB BE BF BG BJ BR BY CA CF CG CH CI CM CN CU CZ DE DK EE	Albanien Armenien Österreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dänemark Estland	ES FI FR GA GB GE GH IE IL IS IT JP KE KG KP KR KZ LC LI LK	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungam Irland Israel Island Italien Japan Kenia Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Kasachstan St. Lucia Liechtenstein Sri Lanka Liberia	LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG	Lesotho Litauen Luxemburg Lettland Monaco Republik Moldau Madagaskar Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neusceland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Singapur	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US VN YU ZW	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tschad Togo Tadschikistan Turkei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam Jugoslawien Zimbabwe
--	---	---	--	---	---	--	---

Fungizide Mischungen auf der Basis von Tripeloximether-Derivaten und anderen Strobilurinen

#### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen, die

## 10 a) Phenylessigsäurederivate der Formel I

20

in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:

25 X NOCH<sub>3</sub>, CHOCH<sub>3</sub>, CHCH<sub>3</sub>;

Y O, NR

 $R^1,R$  unabhängig voneinander Wasserstoff und  $C_1-C_4-Alkyl;$ 

30  $R^2 \qquad \text{Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, $C_1$-$C_4$-$Alkyl und $C_1$-$C_4$-$Alkoxy;}$ 

m 0, 1 oder 2, wobei die Reste  $R^2$  verschieden sein können, wenn m für 2 steht;

 $R^3$  Wasserstoff, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl;

40  $R^4$ ,  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,

 $C_1-C_{10}-Alkyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_2-C_{10}-Alkenyl$ ,  $C_2-C_{10}-Alkinyl$ ,  $C_1-C_{10}-Alkylcarbonyl$ ,  $C_2-C_{10}-Alkenyl-carbonyl$ ,  $C_3-C_{10}-Alkinylcarbonyl$  oder  $C_1-C_{10}-Alkyl-sulfonyl$ , wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy,

Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, 5  $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ ,  $Di-C_1-C_6-alkylaminocarbonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylaminothiocarbonyl$ ,  $Di-C_1-C_6-alkylaminothio-alky$ carbonyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, 10 Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothio-15 carbonyl, Halogen,  $C_1-C_6-Alkyl$ ,  $C_1-C_6-Halogenalkyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_3-C_6-Cyclo$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyloxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino,  $Di-C_1-C_6-Alkylamino$ ,  $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ , 20  $Di-C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl, C_1-C_6-Alkylaminothio$ carbonyl,  $Di-C_1-C_6-Alkylaminothiocarbonyl$ ,  $C_2-C_6-$ Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio oder  $C = NOR^7 - A_n - R^8$ ; 25 Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Hetarylcarbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: 30 Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6-Halogenalkoxy$ ,  $C_1-C_6-Alkyloxy$ -35 carbonyl,  $C_1-C_6-Alkylthio$ ,  $C_1-C_6-Alkylamino$ ,  $Di-C_1-C_6-$ Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl, Di- $C_1$ - $C_6$ -

#### R<sup>5</sup> Wasserstoff,

45  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis

Hetaryloxy oder  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;

Alkylaminothiocarbonyl,  $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyl$ -

oxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl,

5

10

15

20

25

30

35

drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $Di-C_1-C_6-alkylaminocarbonyl, C_1-C_6-Alkylaminothio$ carbonyl,  $Di-C_1-C_6-alkylaminothiocarbonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkyl-alk$ sulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6-Alkylamino$ ,  $Di-C_1-C_6-alkylamino$ ,  $C_2-C_6-Alkenyloxy$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyloxy$ , Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, Arylthio,  $Aryl-C_1-C_4$ -alkylthio, Hetaryl, Hetaryloxy,  $\text{Hetaryl-C}_1\text{-C}_4\text{-alkoxy}$ , Hetarylthio,  $\text{Hetaryl-C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl-c}$ thio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $Di-C_1-C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1-C_6$ -Alkyl- $\verb|aminothiocarbonyl|, \verb|Di-C_1-C_6-alkylaminothiocarbonyl|,$  $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyloxy$ , Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio und  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkenyl$ , Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano,

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, neterosyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino-carbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfoxyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino-carbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy;

wobei

45

4

A für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und wobei der Stickstoff Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl trägt;

5 n 0 oder 1 bedeutet;

 $R^7$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet und

 $R^8$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet,

10 sowie deren Salze,

und

15 b) mindestens einem Fungizid ausgewählt aus Fungiziden der Formeln II bis V

25

$$H_3COOCNOCH_3$$

35

40

5 
$$CH_3$$
  $O$   $H_3C$   $N$   $O$   $CH_3$   $(V)$ 

10

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, fungizide Mischungen zur Verfügung zu stellen, die eine gute, über die Wirksamkeit der Mischungskomponenten allein hinausgehende fungizide Wirkung, insbesondere gegen Pilzerkrankungen in Reis zeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Mischungen gemäß Anspruch 1 gelöst.

20 Die Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben (WO 97/15552).

Die Fungizide der Formeln II bis V sind ebenfalls bekannt und in der Literatur beschrieben. Darüber hinaus sind sie ggf. unter den nachfolgend in Klammern genannten Handelsnamen kommerziell erhältlich:

30

III: EP- A 253,313, Common name: Kresoxim-methyl (Handelsname Brio®, Fa. BASF)

IV: EP 398,692, vorgeschlagener Common name: Metominostrobin (Entwicklungscode SSF-126, Fa. Shionogi);

V: EP 398,692, CAS RN 162535-21-9, SSF 129, Entwicklungsprodukt der Fa. Shionogi Co., Ltd.)

- 40 Die Verbindungen I können bei der Herstellung aufgrund ihrer C=C und C=N Doppelbindungen als E/Z-Isomerengemische anfallen, die z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie in üblicher Weise in die Einzelverbindungen getrennt werden können.
- 45 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für

die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säureoder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende
Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei
der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im
5 zu bekämpfenden Schadpilz oder tierischen Schädling erfolgen.

In Bezug auf die C=X Doppelbindung werden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit die E-Isomere der Verbindungen I bevorzugt (Konfiguration bezogen auf die  $-OCH_3$  bzw. die  $-CH_3$ -Gruppe im Verhältnis  $-CO_2R^1$  Gruppe).

In Bezug auf die  $-C(R^3)=NOCH_2-$  Doppelbindung werden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit die cis-Isomere der Verbindungen I bevorzugt (Konfiguration bezogen auf den Rest  $R^3$  im Verhältnis zur  $-OCH_2-$ 15 Gruppe).

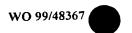
Bei der eingangs angegebenen Definitionen der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Gruppen stehen:

20

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4, 6 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B.  $C_1-C_6-Alkyl$  wie Methyl, Ethyl,

- 25 Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl,
  1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,
  3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl,
  1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl,
- 30 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl,
  2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,
  1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1- Ethyl-2-methylpropyl;
- 35 Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B.  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluor-
- 40 methyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl,
   Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl,
   2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluor ethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;



Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

- 5 Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 6 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B.  $C_2-C_6$ -Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 10 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 15 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 20 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Di-methyl-3butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-25 butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 30 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1- Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;
  - Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Alkinylgruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer be-
- 35 liebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl wie Ethinyl, 2-Propinyl,
   2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl,
   3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl,
   2-Methyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl,
   2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,
- 40 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl,
   2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl,
   1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl 3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Heterocyclyl bzw. Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio und Heterocyclylamino: drei- bis sechsgliedrige, gesättigte oder partiell ungesättigte mono- oder polycyclische Heterocyclen, die ein bis drei Hereroatome ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sauer-5 stoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, und welche direkt bzw. (Heterocyclyloxy) über ein Sauerstoffatom oder (Heterocyclylthio) über ein Schwefelatom oder (Heterocyclylamino) über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind, wie z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, Oxiranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 10 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazoldinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thia-15 zolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 20 2,3-Dihydro-fur-4-yl, 2,3-Dihydro-fur-5-yl, 2,5-Dihydro-fur-2-yl, 2,5-Dihydro-fur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydrothien-4-yl, 2,3-Dihydrothien-5-yl, 2,5-Dihydrothien-2-yl, 2,5-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-2-yl, 2,3-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydropyrrol-4-yl, 25 2,3-Dihydropyrrol-5-yl, 2,5-Dihydropyrrol-2-yl, 2,5-Dihydropyrrol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-4-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-3-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-4-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-5-yl, 30 2,3-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,3-Dihydroisopyrazol-5-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 4,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-3-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-4-yl, 2,5-Dihydroisopyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydro-35 oxazol-5-yl, 4,5-Dihydrooxazol-3-yl, 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-y1, 2,5-Dihydrooxazol-3-y1, 2,5-Dihydrooxazol-4-yl, 2,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,3-Dihydrothiazol-2-yl, 2,3-Dihydrothiazol-4-yl, 2,3-Dihydrothiazol-5-yl, 4,5-Dihydrothiazol-2-yl, 4,5-Dihydrothiazol-4-yl, 4,5-Dihydrothiazol-5-yl, 40 2,5-Dihydrothiazol-2-yl, 2,5-Dihydrothiazol-4-yl, 2,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,3-Dihydroimidazol-2-yl, 2,3-Dihydroimidazol-4-yl, 2,3-Dihydroimidazol-5-yl, 4,5-Dihydroimidazol-2-yl, 4,5-Dihydroimidazol-4-yl, 4,5-Dihydroimidazol-5-yl, 2,5-Dihydroimidazol-2-yl, 2,5-Dihydroimidazol-4-yl, 2,5-Dihydroimidazol-5-yl, 45 2-Morpholinyl, 3-Morpholinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl,

2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydro-

pyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydrotriazin-2-yl,
1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, 1,3-Dihydrooxazin-2-yl,
1,3-Dithian-2-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 1,3-Dioxolan-2-yl,
3,4,5,6-Tetrahydropyridin-2-yl, 4H-1,3-Thiazin-2-yl,
5 4H-3,1-Benzothiazin-2-yl, 1,1-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydrothien-2-yl,
2H-1,4-Benzothiazin-3-yl, 2H-1,4-Benzoxazin-3-yl, 1,3-Dihydro-oxazin-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl,

Aryl bzw. Aryloxy, Arylthio, Arylcarbonyl und Arylsulfonyl:

10 aromatische mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffreste welche direkt bzw. (Aryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder (Arylthio) ein Schwefelatom (-S-), (Arylcarbonyl) über eine Carbonylgruppe (-CO-) oder (Arylsulfonyl) über eine Sulfonyl- gruppe (-SO<sub>2</sub>-) an das Gerüst gebunden sind, z.B. Phenyl, Naphthyl

15 und Phenanthrenyl bzw. Phenyloxy, Naphthyloxy und Phenanthrenyl- oxy und die entsprechenden Carbonyl- und Sulfonylreste;

Hetaryl bzw. Hetaryloxy, Hetarylthio, Hetarylcarbonyl und Hetarylsulfonyl: aromatische mono- oder polycyclische Reste

20 welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom und welche direkt bzw. (Hetaryloxy) über ein Sauerstoffatom (-O-) oder (Hetarylthio) ein Schwefelatom

25 (-S-), (Hetarylcarbonyl) über eine Carbonylgruppe (-CO-) oder (Hetarylsulfonyl) über eine Sulfonylgruppe (-SO<sub>2</sub>-) an das Gerüst gebunden sind, z.B.

5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;

35

5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefeloder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff oder ein Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, WO 99/48367 PCT/EP99/01909

5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl,

- 5 1,3,4-Triazol-2-yl;
- benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen,
   welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-

1,4-diylgruppe verbrückt sein können;

- über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroaryl-gruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien- 1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 30 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und
- benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein
   bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin,

1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;

45 bzw. die entsprechenden Oxy-, Thio-, Carbonyl- oder Sulfonyl- gruppen.

Hetarylamino: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können und welche über ein Stickstoffsatom an das Gerüst gebunden sind.

Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder vorgebiedene Halogenatome wie verstebend genannt ersetzt sein

10 verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können.

Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen m für 0 steht.

15

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen  $\mathbb{R}^1$  für Methyl steht.

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^3$  für Wasser-20 stoff, Cyano, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, 1-Methylethyl oder  $CF_3$  steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für Methyl steht.

25

Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für Cyano steht.

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^3$  für Cyclo-30 propyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^3$  für  $CF_3$  steht.

35 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Cyclopropyl, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für Methyl 40 steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $\mathbb{R}^5$  für Ethyl steht.

45 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für Iso-Propyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  ${\rm R}^5$  für Cyclopropyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für  $CF_3$  5 steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für ggf. subst. Aryl oder Hetaryl steht.

10 Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für ggf. subst. Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl oder Triazinyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für 15 ggf. subst. Furyl, Thienyl oder Pyrrolyl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für ggf. subst. Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Pyrazolyl oder Imidazolyl steht.

20

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^5$  für ggf. subst. Oxdiazolyl, Thiadiazolyl oder Triazolyl steht.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Phenyl 25 steht, welches unsubstituiert ist oder ein oder zwei der folgenden Gruppen trägt: Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylaminocarbonyl.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^4$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl, Allyl, Arylalkyl, Hetarylalkyl, Aryloxyalkyl, Hetaryloxyalkyl, Aryl oder Hetaryl steht.

Des weiteren werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^4$  für  $C_1 \cdot C_6 \cdot Alkyl$  steht.

40 Weitere bevorzugte Verbindungen I sind der WO 97/15,552 zu entnehmen.

Die in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen Verbindungen I zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein brei-45 tes Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere gegen Pilze aus den Klassen der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basisiomyceten aus.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl 5 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

10

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula

- 15 necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- 20 Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Ba25 nanen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Die Verbindungen II bis V sind als Fungizide kommerziell erhältlich.

30 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II bis V ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen 35 kann.

Die Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens einer Verbindung II bis V können gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt werden und zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung

40 gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an 10 Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthospori-15 um-Arten an Getreide und Reis, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis und Rasen, Phytophthora infestans an Kartoffeln 20 und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

25 Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von Pyricularia oryzae einsetzbar.

Die Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis V können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nach30 einander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor 35 allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 40 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II bis V liegen entsprechend bei 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 2 kg/ha, instabesondere 0,01 bis 1,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

15

5 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis V durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen 10 der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrisen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trä-25 gerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), 30 chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. 35 hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

- 40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-
- 45 und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der

Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol5 ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in
Betracht.

- 10 Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis V oder der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer Verbindung II bis V mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.
- 20 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,
- 25 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%,
30 vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis V bzw. der Mischung aus den
Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis V.
Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %,
vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) einge35 setzt.

Die Anwendung der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume 40 mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis IV bei getrennter Ausbringung, behandelt.

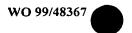
Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze 45 erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-5 Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
  - II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8
    bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid,
- 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe,
  40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20
  Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid
  an 1 Mol Ricinusöl;
  - IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1

ralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Tei len des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;

- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- 30 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenol40 sulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harn-



stoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt 5 sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentra10 tion mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (<u>W</u>) wird nach der Formel von Abbot 15 wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$$

 $\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

#### Colby Formel: $E = x + y - x \cdot y/100$

- 35 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
  - x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 40 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Pyricularia oryzae (protektiv)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "TaiNong 67" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer
Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am fol5 genden Tag wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inokuliert. Anschließend wurden die
Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24° C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das
Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Als Komponente a) wurde folgende Verbindung I' eingesetzt:

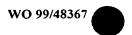
Die Ergebnisse der Versuche sind den nachstehenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen:

Tabelle 1:

WO 99/48367

10

35	Bsp.	Wirkstoff .	Konz. in ppm	Wirkungsgrad in % der unbeh. Kon- trolle
	1V	ohne	(100 % Befall)	0
4.0	2V	Verbindung I'	2,0	20
40			0,5	0
	3V	Verbindung II (common name: Azo- xystrobin)	0,5	20
45	4V	Verbindung III	2,0	0
#2		(common name: Kre- soxim-methyl)	0,5	0

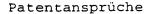


- 1		-	-		_	
Tab	0		- 1	_	,	
+ 42	_	ᅩ	_	_	-	•

	Bsp.	erfindungsgemäße Mischung (Konz. in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*
5	5	0,5 ppm I + 0,5 ppm II	40	20
J	6	2 ppm I + 2 ppm III	80	20
	7	0,5 ppm I + 0,5 ppm III	20	0

10 \* berechnet mach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.



- Mischungen für den Pflanzenschutz, enthaltend als aktive Komponenten
  - a) Phenylessigsäurederivate der Formel I

in der die Substituenten und der Index die folgende Bedeutung haben:

- X NOCH3, CHOCH3, CHCH3;
- Y O, NR
- R<sup>1</sup>,R unabhängig voneinander Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
  - $R^2$  Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy;
- m 0, 1 oder 2, wobei die Reste R<sup>2</sup> verschieden sein können, wenn m für 2 steht;
- R3 Wasserstoff, Cyano,  $C_1-C_4-Alkyl$ ,  $C_1-C_4-Halogen-alkyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ;
  - R4, R6 unabhängig voneinander Wasserstoff,

 $C_1-C_{10}-Alkyl,\ C_3-C_6-Cycloalkyl,\ C_2-C_{10}-Alkenyl,$   $C_2-C_{10}-Alkinyl,\ C_1-C_{10}-Alkylcarbonyl,$   $C_2-C_{10}-Alkenylcarbonyl,\ C_3-C_{10}-Alkinylcarbonyl\ oder$   $C_1-C_{10}-Alkylsulfonyl,\ wobei\ diese\ Reste\ partiell$  oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1-C_6-Alkyl,\ C_1-C_6-Halogenalkyl,$ 

20

25

 $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6-Halogenalkoxy$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino,  $Di-C_1-C_6-alkylamino$ ,

5

10

15

20

WO 99/48367

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl,  $Di-C_1-C_6-alkylaminothiocarbonyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyl$ , C2-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Cycloalkyl, C3-C6-Cycloalky-\_ loxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy und Hetarylthio, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen, C1-C6-Alkyl,  $C_1-C_6-Halogenalkyl, C_1-C_6-Alkylsulfonyl,$  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6-Halogenalkoxy$ ,  $C_1-C_6-Alkyloxycarbonyl$ , C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl,  $Di-C_1-C_6-Alkylaminothiocarbonyl, C_2-C_6-Alkenyl,$ C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy,

25

Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio oder  $C (=NOR^7) - A_n - R^8;$ Aryl, Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Hetaryl, Het-

30

arylcarbonyl oder Hetarylsulfonyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1-C_6-Alkyl$ ,  $C_1-C_6-Halogenalkyl$ ,

35

 $C_1-C_6-Alkylcarbonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6-Halogenalkoxy$ ,  $C_1-C_6-Alkyloxycarbonyl$ ,

40

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino,  $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ ,  $Di-C_1-C_6-Alkyl$ aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl,

 $Di-C_1-C_6-Alkylaminothiocarbonyl, C_2-C_6-Alkenyl,$ C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl, Hetaryloxy oder  $C(=NOR^7)-A_n-R^8$ ;

45

R<sup>5</sup> Wasserstoff, 5

10

15

20

25

30

35

40

45

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, wobei die Kohlenwasserstoffreste dieser Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1-C_6-Alkylaminocarbonyl$ ,  $Di-C_1-C_6-alkylamino$ carbonyl, C1-C6-Alkylaminothiocarbonyl,  $Di-C_1-C_6-alkylaminothiocarbonyl, C_1-C_6-Alkyl-alk$ sulfonyl,  $C_1-C_6-Alkylsulfoxyl$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ ,  $C_1-C_6-Alkoxy$ Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino,  $C_2-C_6-Alkenyloxy$ ,  $C_3-C_6-Cycloalkyl$ ,  $C_3-C_6-Cycloalky-C_8-C_8$ loxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Aryl, Aryloxy, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, Arylthio, Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetaryl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, Hetarylthio, Hetaryl-C1-C4-alkylthio, wobei die cyclischen Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl,  $C_1-C_6-Alkylsulfonyl, C_1-C_6-Alkylsulfoxyl,$  $C_3C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6-Alkoxycarbonyl$ ,  $C_1-C_6-Alkylthio$ ,  $C_1-C_6-Alkylthio$ Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminothiocarbonyl, C2-C6-Alkenyl, C2-C6-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio und  $C (=NOR^7) - A_n - R^8$ ;

 $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können oder einen bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfoxyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminothiocarbonyl, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminothiocarbonyl,

 $C_2-C_6-Alkenyl$ ,  $C_2-C_6-Alkenyloxy$ , Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy;

wobei

WO 99/48367

5

- A für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und wobei der Stickstoff Wasserstoff oder  $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl$  trägt;
- 10

15

- n 0 oder 1 bedeutet;
- $R^7$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet und
- $R^8$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeutet,

sowie deren Salze,

und

20 b) mindestens eine Verbindung der Formeln II bis V

30

40

10

5

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

20

15

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil die Verbindung I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil mindestens eine der Verbindungen II bis V in einem festen oder flüssigen Träger enthält.
- 3. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor
  Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen,
  Böden, Flächen oder Räume mit einer fungiziden Mischung gemäß
  einem der Ansprüche 1 bis 2 behandelt, wobei die Anwendung
  der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II bis
  V gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,005 bis 1 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder

Räume mit 0.01 bis 1 kg/ha mindestens einer der Verbindungen II bis V gemäß Anspruch 1 behandelt.

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 6 A01N37/50 //(A01N37/50,43:54,37:50) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category \* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Υ WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD ; BASF AG 1 - 5(DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT) 1 May 1997 (1997-05-01) cited in the application page 1 - page 4, line 7 page 218, line 1 - line 15 page 219, line 34 - page 221, line 24 page 232, table C, compounds C1 page 237-8, example of use 3 WO 97 06679 A (BASF AG ; SCHWALGE BARBARA Υ 1-5 (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT () 27 February 1997 (1997-02-27) page 1 - page 2, line 39; claims EP 0 616 771 A (BASF AG) 1-5 Α 28 September 1994 (1994-09-28) page 3, line 1 - line 55; claims Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Χ Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 22 July 1999 29/07/1999 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Muellners, W

Fax: (+31-70) 340-3016

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No PCT/EP 99/01909

A EP 0 648 417 A (BASF AG) 19 April 1995 (1995-04-19) page 3, line 1 - line 55; claims   A PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 (1996-04-30) & JP 07 330512 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19 December 1995 (1995-12-19) abstract  A WO 97 11606 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); AMMERMANN EBERHAR) 3 April 1997 (1997-04-03) page 1 - page 4, line 22 page 10, table I.3B, compound Nr.	1-5
A EP 0 648 417 A (BASF AG) 19 April 1995 (1995-04-19) page 3, line 1 - line 55; claims  A PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 (1996-04-30) & JP 07 330512 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19 December 1995 (1995-12-19) abstract  A WO 97 11606 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); AMMERMANN EBERHAR) 3 April 1997 (1997-04-03) page 1 - page 4, line 22 page 10, table I.3B, compound Nr.	1-5
19 April 1995 (1995-04-19) page 3, line 1 - line 55; claims   A PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 (1996-04-30) & JP 07 330512 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19 December 1995 (1995-12-19) abstract   A WO 97 11606 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); AMMERMANN EBERHAR) 3 April 1997 (1997-04-03) page 1 - page 4, line 22 page 10, table I.3B, compound Nr.	
vol. 096, no. 004, 30 April 1996 (1996-04-30) & JP 07 330512 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19 December 1995 (1995-12-19) abstract   A WO 97 11606 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); AMMERMANN EBERHAR) 3 April 1997 (1997-04-03) page 1 - page 4, line 22 page 10, table I.3B, compound Nr.	1-5
(DE); SAUTER HUBERT (DE); AMMERMANN EBERHAR) 3 April 1997 (1997-04-03) page 1 - page 4, line 22 page 10, table I.3B, compound Nr.	
i.3B-1 page 17 table I.3E page 31, line 24 - line 33; claims 1,8-10	1-5

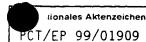
# INTIMATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No
PCT/EP 99/01909

	document search report		Publication date		atent family member(s)		Publication date	
WO 97	15552	A	01-05-1997	DE	195393	24 A	24-04-1997	
	20002		22.00	AU	72915		15-05-1997	
				CA	22323		01-05-1997	
				CN	12007		02-12-1998	
				CZ	98012		16-09-1998	
				ĒΡ	08763		11-11-1998	
				HU	98025		01-02-1999	
				NZ		14 A	29-04-1999	
				PL		09 A	28-09-1998	-
WO 97	06679	Α	27-02-1997	AU	67881		12-03-1997	
				CA	22267	'45 A	27-02-1997	
				CN	11932	255 A	16-09-1998	
				CZ	98003	61 A	17-06-1998	
				EP	08448	323 A	03-06-1998	
				HU	98028	342 A	29-03-1999	
				NZ		04 A	-23-12-1998	
				ΡL		A 08	22-06-1998	
				SK	200	98 A	07-10-1998	
EP 06	516771	Α	28-09-1994	DE	43098		06-10-1994	
				CA	21199		27-09-1994	
				JP 	63217	'08 A	22-11-1994	
EP 06	348417	Α	19-04-1995	US	55041		02-04-1996	
				ΑT		'89 T	15-12-1996	
				CA	21320		25-03-1995	
				CN	11110		08-11-1995	
				DE	594012		16-01-1997	
				DK	6484		23-12-1996	
				ES	20946		16-01-1997	
				GR	30219		31-03-1997	
				JP	71655		27-06-1996	
				US 	55546 	616 A	10-09-1996	
JP 07	330512	Α	19-12-1995	NONE				
WO 97	11606	A	03-04-1997	AU	71288		17-04-1997	
				CA	22308		03-04-1997	
				CN	12006		02-12-1998	
				CZ	98009		12-08-1998	
				EP	08623		09-09-1998	
			<b>.</b>	HU	99004		28-05-1999	
				PL	3260	85 A	17-08-1998	
				SK		298 A	04-11-1998	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

### INTERNATIONA R RECHERCHENBERICHT



klassifizierung des anmeldungsgegenstandes PK 6 A01N37/50 //(A01N37/50,43:54,37:50) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategories Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Υ WO 97 15552 A (KIRSTGEN REINHARD : BASF AG 1 - 5(DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT) 1. Mai 1997 (1997-05-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 4, Zeile 7 Seite 218, Zeile 1 - Zeile 15 Seite 219, Zeile 34 - Seite 221, Zeile 24 Seite 232, Tabelle C, Verbindungen C1 Seite 237-8, Anwendungsbeispiel 3 WO 97 06679 A (BASF AG ; SCHWALGE BARBARA Υ 1-5 (DE); MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT () 27. Februar 1997 (1997-02-27) Seite 1 - Seite 2, Zeile 39; Ansprüche Α EP 0 616 771 A (BASF AG) 1-5 28. September 1994 (1994-09-28) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 55; Ansprüche Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu χ X Siehe Anhang Patentfamilie ' Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22. Juli 1999 29/07/1999 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Muellners, W

Formblatt PCT/ISA/210 (Blan 2) (Juli 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016





C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kalegorie <sup>1</sup> Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  Betr. Ansi  A EP 0 648 417 A (BASF AG) 19. April 1995 (1995–04–19) Seite 3, Zeile 1 – Zeile 55; Ansprüche	
A EP 0 648 417 A (BASF AG) 1-19. April 1995 (1995-04-19)	
19. April 1995 (1995-04-19)	
	J
A PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30. April 1996 (1996-04-30) & JP 07 330512 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 19. Dezember 1995 (1995-12-19) Zusammenfassung	-5 
	-5

### INTERNATION ER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffent

en, die zur selben Patentfamilie gehoren

.tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01909

	echerchenbericht rtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		litghed(er) der Patentlamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO	9715552 A	01-05-1997	DE AU	19539324 A 7291596 A	24-04-1997 15-05-1997	
			CA	2232374 A	01-05-1997	
		•	CN	1200726 A	02-12-1998	
		1 1	CZ	9801243 A	16-09-1998	
			EP	0876332 A	11-11-1998	
			HU	9802578 A	01-02-1999	
	. , .	•	NZ	320214 A	29-04-1999	
	· 	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	PL	326509 A	28-09-1998	-
WO	9706679 A	27-02-1997	AU	6788196 A	12-03-1997	
			CA	2226745 A	27-02-1997	
			CN	1193255 A	16-09-1998	
			CZ	9800361 A	17-06-1998	
			EP	0844823 A	03-06-1998	
			HU	9802842 A	29-03-1999	
			NZ	316404 A	23-12-1998	
			PL	324980 A	22-06-1998	
			SK	20098 A	07-10-1998	
ΕP	0616771 A	28-09 <b>-</b> 1994	DE	4309857 A	06-10-1994	
			CA	2119992 A	27-09-1994	
			JP	6321708 A	22-11-1994	
ΕP	0648417 A	19-04-1995	US	5504110 A	02-04-1996	
			AT	145789 T	15-12-1996	
			CA	2132048 A	25-03-1995	
			CN	1111090 A	08-11-1995	
			DE	59401200 D	16-01-1997	
			DK	648417 T	23-12-1996	
			. ES .	2094608 T	16-01-1997	
			GR	3021912 T	31-03-1997	
			JP US	7165509 A 5554616 A	27-06-1996 10-09-1996	
JP	07330512 A	19-12-1995	KEI	 NE		
WO.	9711606 A	03-04-1997	AU	7128896 A	17-04-1997	
		,	CA	2230888 A	03-04-1997	
			CN	1200651 A	02-12-1998	
			CZ	9800900 A	12-08-1998	
			EP	0862366 A	09-09-1998	
			HU	9900402 A	28-05-1999	
			PL	326085 A	17-08-1998	
			SK	38298 A	04-11-1998	